

1/7/5

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013147290

WPI Acc No: 2000-319162/ 200028

Polymerizable dental material, e.g. for fillings, containing  
monomer-impregnated porous glass ceramic filler to give improved strength  
and abrasion resistance

Patent Assignee: DEGUSSA-HUELS AG (DEGS ); FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
GMBH (GESL ); DEGUSSA AG (DEGS )

Inventor: ALBERT P; ALKEMPER J; DERMAN K; GALL C; HAUSSELT J; RENTSCH H;  
RITZHAUPT-KLEISSL H

Number of Countries: 034 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19846556	A1	20000413	DE 1046556	A	19981009	200028 B
WO 200021488	A1	20000420	WO 99EP7057	A	19990922	200028
AU 9964665	A	20000501	AU 9964665	A	19990922	200036
EP 1119337	A1	20010801	EP 99952461	A	19990922	200144
			WO 99EP7057	A	19990922	
US 6362251	B1	20020326	US 99409560	A	19990930	200226
JP 2002527365	W	20020827	WO 99EP7057	A	19990922	200271
			JP 2000575464	A	19990922	

Priority Applications (No Type Date): DE 1046556 A 19981009

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19846556	A1	10	A61K-006/00		
-------------	----	----	-------------	--	--

WO 200021488	A1	G	A61K-006/02		
--------------	----	---	-------------	--	--

Designated States (National): AU BR BY CA CN HU ID IN JP KR MX PL RU UA

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU  
MC NL PT SE

AU 9964665	A		A61K-006/02	Based on patent WO 200021488
------------	---	--	-------------	------------------------------

EP 1119337	A1	G	A61K-006/02	Based on patent WO 200021488
------------	----	---	-------------	------------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
LU MC NL PT SE

US 6362251	B1		A61K-006/08	
------------	----	--	-------------	--

JP 2002527365	W	29	A61K-006/083	Based on patent WO 200021488
---------------	---	----	--------------	------------------------------

Abstract (Basic): DE 19846556 A1

NOVELTY - Dental materials (I) are based on polymerizable (e.g. ethylenically unsaturated) monomers, epoxides, 'ormocers' (i.e. organic modified polysiloxanes), liquid crystal monomers, oxethanes, spiro-ortho esters or carbonates as binders, a catalyst for hot, cold or photo-polymerization, and include 20-70 wt. % inorganic filler.

DETAILED DESCRIPTION - In dental materials (I) based on polymerizable (e.g. ethylenically unsaturated) monomers, epoxides, 'ormocers' (i.e. organic modified polysiloxanes), liquid crystal monomers, oxethanes, spiro-ortho esters or carbonates as binders, a catalyst for hot, cold or photo-polymerization, 20-70 wt. % inorganic filler (A), 0-60 wt. % other fillers (B) and 0-2 wt. % conventional additives, (A) consists of a porous glass ceramic having micro- and/or meso-pores filled with the binders (optionally in polymerized form).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (i) a method for preparing the material, involving charging (A) with gaseous or liquid ethylenically unsaturated monomers (optionally in polymerized form) before the preparation of the dental material;
- (ii) porous glass ceramics charged with ethylenically unsaturated monomers (optionally in polymerized form);
- (iii) porous glass ceramics having a pore volume of 150-1500 mm<sup>3</sup>/g; and (iv) the preparation of glass ceramics as in (iii) by mixing an aqueous silica sol and one or more sols of oxides of Group I-IV non-transition metals or of transition metals.

USE - (I) are useful e.g. for dental restorations (e.g. fillings, inlays or onlays), consolidation cements, glass ionomer cements, 'compomers', blending material for crowns or bridges, false tooth materials, in dentin bondings or sub- or root-filling materials. Typically they are used as an alternative to amalgam fillings. The use of glass ceramics (iii) is claimed in (I) or for charging with ethylenically unsaturated monomers; and the use of charged glass ceramics (ii) is claimed in (I).

ADVANTAGE - Use of (A) (rather than prior art types of inorganic fillers) provides dental materials with comparably good polymerization shrinkage properties, increased strength and improved abrasion resistance. Loosening of the polymer matrix from the inorganic filler by hydrolytic cleavage is prevented. Use of special coupling reagents is unnecessary. (I) can be opaque or transparent to X-rays, as required. (I) may be incorporated in dental cavities in a single operation and hardened using light.

pp; 10 DwgNo 0/0



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 46 556 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 6/00**

②① Aktenzeichen: 198 46 556.4  
②② Anmeldetag: 9. 10. 1998  
④③ Offenlegungstag: 13. 4. 2000

**DE 198 46 556 A 1**

⑦① **Anmelder:**  
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE;  
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133  
Karlsruhe, DE

⑦② **Erfinder:**  
Alkemper, Jochen, Dr., 68519 Viernheim, DE;  
Dermann, Klaus, Prof., 61231 Bad Nauheim, DE;  
Rentsch, Harald, Dr., 63457 Hanau, DE;  
Ritzhaupt-Kleissl, Hans-Joachim, Dr., 69190  
Walldorf, DE; Haußelt, Jürgen, Prof., 76726  
Germersheim, DE; Albert, Philipp, Dr., 63456  
Hanau, DE; Gall, Corinna, 36381 Schlüchtern, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Dentalwerkstoff aufweisend poröse Glaskeramiken, poröse Glaskeramiken, Verfahren und Verwendung

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20-70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0-60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0-2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und eine Verwendung. Erfindungsgemäße Dentalwerkstoffe eignen sich als Alternativmaterialien zum Einsatz von Amalganfüllungen.

**DE 198 46 556 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Dentalwerkstoff sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Ebenso betrifft die Erfindung poröse Glaskeramiken, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

5 Insbesondere ist die Erfindung auf Dentalwerkstoffe auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20–70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0–60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0–2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen gerichtet.

10 Auf Grund der möglichen Gesundheitsgefahren durch quecksilberhaltige Materialien (Amalgame) im Bereich der Zahnrestauration ist man verstärkt auf der Suche nach neuen quecksilberfreien Zubereitungen für diesen Anwendungszweck. Aus der US 5426082 sind poröse Glaskeramiken bekannt, welche für die Herstellung von speziellen Katalysatoren dienen. Die dort genannten Keramiken sollen eine Mindestporenvolumen von  $>2000 \text{ mm}^3/\text{g}$  aufweisen. Diese hohen Porenvolumina sind für den Einsatz dieser Stoffe als Füllmaterialien in Dentalwerkstoffen nicht geeignet, da sie eine geringe Festigkeit der Füllungen bedingen.

Bei den in der EP 48 681 beschriebenen befüllten anorganischen porösen Teilchen handelt es sich um aus amorphen Gläsern bestehenden Füllstoffen. Die hier genannten Dentalwerkstoffe haben jedoch den Nachteil, daß die Partikel des benutzten Füllstoffs aufgrund Ihrer Struktur und Größe lungengängig sind und so bei Implementierung die Gefahr einer der Asbestose vergleichbaren Krankheit besteht.

20 Die EP-A 0 530 926 offenbart Dentalmassen aus einem polymerisierbaren Monomer und einem anorganischen Füller, der zu 20 bis 80 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer durchschnittlichen Teilchengröße zwischen 1,0 und 5,0  $\mu\text{m}$  und zu 80–20 Gew.-% aus sphärischen anorganischen Oxidpartikeln mit einer Teilchengröße im Bereich von mindestens 0,05  $\mu\text{m}$  und weniger als 1,0  $\mu\text{m}$  besteht, wobei wenigstens 5 Gew.-% der letztgenannten Komponente im Bereich von 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  liegen. Bei den anorganischen Partikeln handelt es sich ausschließlich um kugelförmige Partikel anorganischer Oxide des Siliciums, Zirkoniums, Aluminiums und Titans oder Mischoxide von Metallen aus der I–IV Hauptgruppe des Periodensystems mit Silicium. Die kugelförmigen Partikel werden z. B. durch hydrolytische Polymerisation von Alkoxysilanen hergestellt und können z. B. auch mit  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan oberflächenbehandelt werden.

30 In der DE 196 15 763 werden mit Monomeren beladene amorphe Siliziumdioxid-Gläser in Dentalkompositen beschrieben. Die nach diesen letztgenannten Dokumenten aus Füllstoffen herstellbaren Zahnrestaurationsmaterialien auf Kunststoffbasis sind den Amalgamen in mehrfacher Hinsicht unterlegen:

- die Füllmaterialien sind nicht abrasionsfest genug, um im Kaubereich der Zähne verwendet zu werden
- 35 – die normalerweise in die Polymermischungen einpolymerisierten nichtporösen Materialien, wie z. B. Glaspartikel, müssen mit speziellen Kopplungsreagenzien überzogen werden und sind oftmals anfällig für hydrolytische Spaltungen zwischen Polymermaterial und Füllstoff). Dies verringert den Abrasionswiderstand durch Herausbrechen der Füllstoffe.
- Füllmaterialien, welche auf porösen amorphen Gläsern beruhen haben den Nachteil, daß die Füllmaterialien nicht röntgenopak sind sowie einen Brechungsindex aufweisen, der von der umgebenden Polymermatrix um mehr als 0,02 verschieden ist, wodurch trübe, wenig transparente Dentalwerkstoffe resultieren, welche durch Licht in einem Schritt schlecht härtbar sind und so schichtweise aufwendig in die Kavität einpolymerisiert werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, Dentalwerkstoffe bereitzustellen, die die Nachteile der Materialien des Standes der Technik nicht aufweisen, insbesondere bei vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpf eine erhöhte Festigkeit und verbesserte Abrasionsfestigkeit aufweisen. Zudem sollte die durch hydrolytische Spaltung bedingte Ablösung der Polymermatrix vom anorganischen Füllstoff unterbunden werden. Der Dentalwerkstoff sollte darüber hinaus falls gewünscht röntgenopak sein sowie derart transparent, daß man in einem Arbeitsschritt den Dentalwerkstoff in die Kavität des Zahnes einbringen und mit Licht aushärten kann.

50 Eine weitere Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung von bestimmten Glaskeramiken, welche sich als poröse Füllstoffe für den Einsatz in erfindungsgemäßen Dentalmaterialien eignen.

Die Aufgabe, sofern sie sich auf einen Dentalwerkstoff beziehen, wird gelöst durch einen Dentalwerkstoff mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Die auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüche 2–9 stellen besondere Ausführungsformen des Dentalwerkstoffs unter Schutz. Anspruch 10–14 stellt ein Verfahren zur Herstellung des Dentalwerkstoffs vor.

55 Die Aufgabe zur Angabe einer porösen Glaskeramik wird durch Anspruch 15 gelöst. Ansprüche 16–20 geben besondere Ausgestaltungen der Glaskeramiken an. Anspruch 21 zeigt eine erfindungsgemäße Glaskeramik auf, Ansprüche 22–24 wiederum besondere Ausführungsformen dieser. Ansprüche 26–30 stellen ein Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik unter Schutz, Ansprüche 31–33 beschreiben die Verwendungen erfindungsgemäßer Glaskeramiken.

Dadurch, daß ein Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20–70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0–60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0–2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen, wobei der anorganische Füllstoff (A) eine poröse Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, 65 Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind, bereitgestellt wird, ergibt sich ein ggf. röntgenopaker Dentalwerkstoff, dessen Transparenz gezielt auf die jeweiligen Bedingungen einstellbar ist und der bei mit den Materialien des Standes der Technik vergleichbar gutem Polymerisationsschrumpf eine verbesserte Festigkeit bei gleichzeitig verbesserter Abrasionsfestigkeit

aufweist.

Die Porengröße (Porendurchmesser/-weite) des Füllstoffs (A) ist mithin verantwortlich dafür, wie gut die Monomeren in den Füllstoff (A) gelangen können. Bevorzugt ist ein Dentalwerkstoff, dessen glaskeramischer Füllstoff (A) eine Porengröße von größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm aufweist. Besonders bevorzugt liegt die Porengröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 nm und 100 nm.

Dadurch läßt sich eine vollständige Befüllung der Poren mit den polymerisierbaren Monomeren und gleichzeitig durch die im Vergleich mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts kleinen Dimensionen der Poren eine hohe Transparenz erzielen (keine Interferenzeffekte).

Die Partikelgröße des Füllstoffs (A) kann erfindungsgemäß zwischen 1 und 50 µm liegen, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 µm.

Das Porenvolumen des Füllstoffs (A) ist eine essentielle Charakteristik zur Herstellung des Dentalwerkstoffes. Das Porenvolumen darf nicht zu groß sein, da sonst der innere Zusammenhalt der Glaskeramik abnimmt. Ist es zu klein, nimmt die Haftung zwischen Füllstoff und Matrix ab, so daß die Oberfläche des Dentalwerkstoffes sehr rau ausfällt und sich der Verschleiß erhöht. Aus diesen Gründen sollte das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 200 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 2000 mm<sup>3</sup>/g sein. Bevorzugt ist eine Größe zwischen 500 mm<sup>3</sup>/g und 1500 mm<sup>3</sup>/g.

Der glaskeramische Füllstoff (A) ist aus einem amorphen Glasanteil aufgebaut, in den kristalline Bereiche eingebettet sind, welche aus Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Metalle der Nebengruppen bestehen können.

Der Anteil der Oxide, die einzeln oder im Gemisch im Füllstoff (A) vorkommen können, kann zwischen 1 und 50 Gew.-% bezogen auf den Füllstoff (A) liegen.

Im auspolymerisierten Zustand kann das Verhältnis der Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) der erfindungsgemäßen Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 10–80 zu 20–70 zu 1–30, bevorzugt 30–50 zu 30–60 zu 5–20 liegen (in Summe 100).

Gleichsam können bacterizide Mittel in den Füllstoff (A) implementiert werden. Als bacterizide Mittel sieht man insbesondere Hesperedin, Naringenin, Quercetin, Anisic Acid, Acetyl Coumann, Sitosterol, Caryophyllen und Caryophyllenoxid an. Diese Verbindungen können nach den in US 4,925,660 beschriebenen Verfahren in die Poren des Füllstoffs (A) eingebaut werden.

Bevorzugt kann die innere und/oder äußere Oberfläche des mikro- und/oder mesoporöse glaskeramischen Füllstoffs (A) sowie die äußere Oberfläche des Füllstoffs (B) vor der Anwendung im Dentalwerkstoff optional mit dem Fachmann geläufigen Oberflächenmaterialien chemisch modifiziert werden. Dies dient u. a. zur

a) Erhöhung der mechanischen Stabilität und Hydrophobizität und

b) weiteren Verbesserung der Kopplung des anorganischen Füllers an die organische Matrix.

In besonderer Ausführungsform ist der Füllstoff (A und/oder B) mit Silanen der allgemeinen Formel  $RSi(OX)_3$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen und X eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 C-Atomen ist, und/oder Metalloxiden nachbeschichtet. Zur Erhöhung der Stabilität und Hydrophobizität wird insbesondere Trimethylchlorosilan verwendet, wie beschrieben in Koyano, K. A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. J. Phys. Chem. B 1997, 101, p. 9436 und Zhao, X. S.; Lu, G. Q., J. Phys. Chem. B 1998, 102, p. 1156. Wenn zur Nachbeschichtung ein Silan verwendet wird, ist es zweckmäßig, wenn dies in einer Menge von etwa 0,02 bis 2 Gewichtsprozent des Silans, berechnet als  $SiO_2$ , angewendet wird, bezogen auf das Gewicht des Füllstoffs (A) bzw. (B).

An der erfindungsgemäßen Dentalmasse ist vorteilhaft, daß die Farbe, Transparenz und Röntgenopazität alleine schon durch die Zusammensetzung des Füllstoffs (A) eingestellt werden kann. Optional können jedoch auch weitere Metalloxide zur Nachbeschichtung eingesetzt, wobei dies vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 100 Gewichtsprozent, bevorzugt 10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Metalloxyidgehalt der nicht nachbeschichteten Füllstoffe (A) bzw. (B) geschieht.

Zu besonders vorteiligen Nachbeschichtungsagenzien gehören unter anderem  $(CH_3)_3SiCl$ , Methyltriethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan, Mono- oder Polyfluoralkylethoxysilan oder auch Silane mit funktionalisierten Organogruppen, die eine spätere weitere Modifizierung durch kovalente Bindungsknüpfung in bekannter Weise ermöglichen. Im letzteren Fall sind solche Organotrialkoxysilane im Hinblick auf den erfindungsgemäßen Einsatz der Partikel als Füllstoffe in polymeren oder polymerisierbaren Systemen bevorzugt, die solche funktionelle Gruppen aufweisen, mit denen sich eine kovalente Einbindung in das Polymermaterial erreichen läßt. Beispiele hierfür sind Trimethoxyvinylsilan,  $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ , Triethoxyvinylsilan und 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, sowie Silane mit Hydroxyl-, Carboxyl-, Epoxy- und Carbonsäureestergruppen tragenden anorganischen Resten. Die Einbindung der solcher Art modifizierten Partikel in den Dentalwerkstoff geschieht dabei durch Einarbeitung der Partikel in den Dentalwerkstoff und anschließende Polymerisation bei der eigentlichen Aushärtung des Dentalwerkstoffes.

Bevorzugte Metalloxide, welche für die Nachbeschichtung eingesetzt werden, sind  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  und/oder  $ZrO_2$ .

Zweckmäßig ist auch eine Ausführungsform, in der der Füllstoff (A) bzw. (B) zusätzlich mit einer Schicht aus einem polymerisierbaren organischen Bindemittel überzogen ist, welches auf mono- oder mehrfachfunktionellen (Meth)acrylaten und/oder Reaktionsprodukten aus Isocyanaten und OH-gruppenhaltigen Methacrylaten beruht.

Dentalwerkstoff bezeichnet im Rahmen der Erfindung Materialien für die Zahnrestauration, wie Zahnfüllung, Inlays oder Onlays, Befestigungszemente, Glasionomerezemente, Kompomere, Verblendmaterialien für Kronen und Brücken, Materialien für künstliche Zähne, in Dentinbondings, Unterfüllmaterialien, Wurzelfüllmaterialien oder sonstige Materialien für die prothetische, konservierende und präventive Zahnheilkunde. Insbesondere fallen unter den Begriff Dentalwerkstoff auch Kompositen für zahnmedizinische und zahntechnische Einsatzzwecke, Versieglermaterialien, selbsthärtende Kompositen, Stumpfaufbaumaterialien, Verblendkunststoffe, hoch- und normalgefüllte Dualzemente sowie normalgefüllte fluoridhaltige Zahnlacke.

Als Bindemittel kommen für den Dentalwerkstoff alle diejenigen Bindemittel auf Basis eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren in Frage, die dem Fachmann für diesen Einsatzzweck geläufig sind. Zu den mit Erfolg einsetzbaren polymerisierbaren Monomeren gehören vorzugsweise solche mit acrylischen und/oder methacrylischen Gruppen.

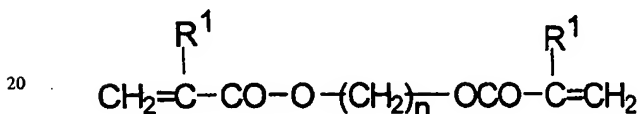
- 5 Insbesondere handelt es sich hierbei u. a. um Ester der  $\alpha$ -Cyanoacrylsäure, (Meth)acrylsäure, Urethan(meth)acrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure und Itaconsäure mit ein- oder zweiwertigen Alkoholen; (Meth)acrylamide wie z. B. N-isobutylacrylamid; Vinylester von Carbonsäuren wie z. B. Vinylacetat; Vinylether wie z. B. Butylvinylether; Mono-N-vinyl-Verbindungen wie N-Vinylpyrrolidon; und Styrol sowie seine Derivate. Besonders bevorzugt sind die nachfolgend aufgeführten mono- und polyfunktionellen (Meth)acrylsäureester und Urethan(meth)acrylsäureester.

(a) Monofunktionelle (Meth)acrylate

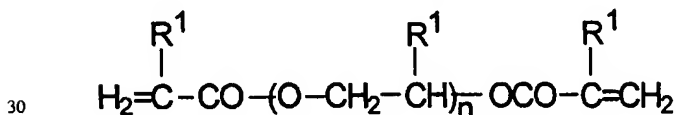
Methyl(meth)acrylat, N- oder i-Propyl(meth)acrylat, n-, i- oder tert.-Butyl(meth)acrylat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.

- 15 (b) Difunktionelle (Meth)acrylate

Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 3 und 20, wie z. B. Di(meth)acrylat des Propandiols, Butandiols, Hexandiols, Octandiols, Nonandiols, Decandiols und Eicosandiols, Verbindungen der allgemeinen Formel:



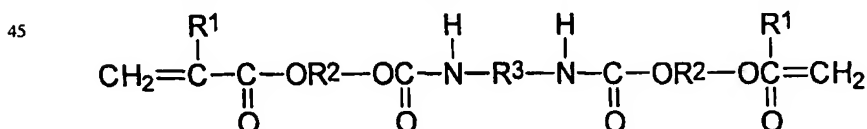
worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder Methyl ist und n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 14, wie z. B. Di(meth)acrylat des Ethylenglycols, Diethylenglycols, Triethylenglycols, Tetraethylenglycols, Dodecaethylenglycols, Tetradecaethylenglycols, Propylenglycols, Dipropylglycols und Tetradecapropylenglycols; und Glycerindi(meth)acrylat, 2,2'-Bis[p-( $\gamma$ -methacryloxy- $\beta$ -hydroxypropoxy)phenylpropan] oder Bis-GMA, Biphenol-A-dimethacrylat, Neopentylglycoldi(meth)acrylat, 2,2'-Di(4-methacryloxypropoxyphenyl)propan mit 2 bis 10 Ethoxygruppen pro Molekül und 1,2-Bis(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)butan.

(c) Tri- oder mehrfachfunktionelle (Meth)acrylate

Trimethylolpropantri(meth)acrylate und Pentaerythritoltetra(meth)acrylat.

- 40 (d) Urethan(meth)acrylat

Umsetzungsprodukte von 2 Mol hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylatmonomer mit einem Mol Diisocyanat und Umsetzungsprodukte eines zwei NCO Endgruppen aufweisenden Urethanprepolymers mit einem methacrylischen Monomer, das eine Hydroxylgruppe aufweist, wie sie z. B. durch die allgemeine Formel wiedergegeben werden:



50 worin  $\text{R}^1$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeutet,  $\text{R}^2$  eine Alkylengruppe und  $\text{R}^3$  einen organischen Rest verkörpert.

Zu ganz besonders vorteilhaft im erfindungsgemäßen Dentalwerkstoff eingesetzten Monomeren gehören vor allem 2,2-Bis-4(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenylpropan (Bis-GMA), 3,6-Dioxaoctamethylendimethacrylat (TEDMA), und/oder 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxo-5,12-diazahexadecan-1,16-dioxy-dimethacrylat (UDMA). Eine Beschreibung der Epoxide ist beispielsweise in DE 961 48 283 A1 gegeben.

Die Bezeichnung ORMOCER beschreibt organisch modifizierte Polysiloxane wie sie beispielsweise in DE 41 33 494 C2 oder in DE 44 16 857 aufgeführt sind und für Dentalmassen verwendet werden können.

Flüssigkristalline Dentalmonomere sind in EP 0 754 675 A2 beschrieben.

- 60 Oxethane als Dentalmonomere sind in US 5 750 590 und DE 951 06 222 A1 beschrieben.

Spiroorthocarbonate werden beispielsweise in US 5 556 896 beschrieben.

Die genannten Monomeren werden entweder allein oder in Form einer Mischung von mehreren Monomeren verwendet.

Der Dentalwerkstoff kann je nach Art des verwendeten Katalysators heiß, kalt und/oder durch Licht polymerisierbar sein. Als Katalysatoren für die Heißpolymerisation können die bekannten Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperoctoat oder tert.-Butylperbenzoat eingesetzt werden, aber auch  $\alpha,\alpha'$ -Azo-bis(isobutyroethylester), Benzpinakol und 2,2'-Dimethylbenzpinakol sind geeignet.

Als Katalysatoren für die Photopolymerisation können z. B. Benzophenon und seine Derivate sowie Benzoin und

seine Derivate verwendet werden. Weitere bevorzugte Photosensibilisatoren sind a-Diketone wie 9,10-Phenanthrenchinon, Diacetyl, Furil, Anisil, 4,4'-Dichlorbenzil und 4,4'-Dialkoxybenzil, Campherchinon wird besonders bevorzugt verwendet. Die Verwendung der Photosensibilisatoren zusammen mit einem Reduktionsmittel wird bevorzugt. Beispiele für Reduktionsmittel sind Amine wie Cyanethylmethylanilin, Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethylamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylanilin, N-Methyldiphenylamin, N,N-Dimethyl-sym.-xylydin und N,N-3,5-Tetramethylanilin und 4-Dimethylaminobenzoessäureethylester.

Als Katalysatoren für die Kaltpolymerisation werden Radikale liefernde Systeme, z. B. Benzoyl- bzw. Lauroylperoxid zusammen mit Aminen wie N,N-Dimethyl-sym.-xylydin oder N,N-Dimethylp-toluidin verwendet. Es können auch dual härtende Systeme zur Katalyse verwendet werden, z. B. Photoinitiatoren mit Aminen und Peroxiden. Als Photokatalysatoren kommen auch Mischungen aus UV-lichthärtenden und im Bereich des sichtbaren Lichts härtenden Katalysatoren in Betracht.

Die Menge dieser Katalysatoren im Dentalwerkstoff liegt üblicherweise zwischen 0,01 bis 5 Gew.-%.

Vorzugsweise dient der erfindungsgemäße Dentalwerkstoff als Zahnfüllungsmaterial. Zahnfüllungsmaterialien werden auch als Zweikomponentenmaterialien hergestellt, die nach dem Anmischen kalt aushärten. Die Zusammensetzung ist ähnlich wie bei den lichterhärtenden Materialien, nur wird anstatt der Photokatalysatoren in die eine Paste z. B. Benzoylperoxid und in die andere Paste z. B. N,N-Dimethylp-toluidin eingearbeitet. Durch Vermischen etwa gleicher Teile der beiden Pasten erhält man ein Zahnfüllungsmaterial, welches in wenigen Minuten aushärtet.

Wenn man bei den letztgenannten Materialien das Amin wegläßt und als Katalysator z. B. nur Benzoylperoxid verwendet, erhält man einen heißhärtenden Dentalwerkstoff, der für die Herstellung eines Inlays bzw. von künstlichen Zähnen verwendet werden kann. Für die Herstellung eines Inlays wird im Mund des Patienten von der Kavität ein Abdruck genommen und ein Gipsmodell hergestellt. In die Kavität des Gipsmodells wird die Paste eingebracht und das Ganze wird in einem Drucktopf unter Hitze polymerisiert. Das Inlay wird entnommen, bearbeitet und dann im Munde des Patienten in die Kavität einzementiert.

Unter einer Glaskeramik wird im Rahmen der Erfindung ein teilkristalliner Stoff verstanden, welcher aus amorphen  $\text{SiO}_2$ -Kompartimenten aufgebaut ist, in welche Kompartimente aus kristallinen erfindungsgemäßen Oxiden eingebettet vorhanden sind (siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup> Ed., A12, S. 433 ff).

Die Möglichkeit nach Art und Quantität im Rahmen der Erfindung die kristallinen erfindungsgemäßen Oxide, welche in den amorphen Glasverbund des Füllstoffs (A) eingebaut sind, frei auszuwählen, ist mithin ursächlich dafür, daß man den Brechungsindex des Füllstoffs (A) an den Brechungsindex der Polymerumgebung anpassen kann. Erst so wird gewährleistet, daß der Dentalwerkstoff als ganzes so transparent wird, daß er wie gefordert in einem Stück in der Kavität des Zahnes ausgehärtet werden kann. Eine mühsame sequentielle Aufragung und Aushärtung des Dentalmaterials kann entfallen. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , BaO und  $\text{WO}_3$ , ganz besonders bevorzugt wird  $\text{ZrO}_2$  verwandt.

Ebenso wie zur Modifikation des Brechungsindex kann auch die Röntgenopazität des Füllstoffes (A) in idealer Weise durch Einbettung von kristallinen erfindungsgemäßen Oxidkomponenten in die amorphe Glasmatrix eingestellt werden. Bevorzugt für diesen Zweck einzusetzende Oxide sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , BaO, besonders bevorzugt wird  $\text{ZrO}_2$  eingesetzt.

Als weitere Füllstoffe (B) kommen alle dem Fachmann geläufigen Füllstoffe zur Verbesserung der Qualität des Dentalwerkstoffs (Röntgenopazität, Viskosität, Polierbarkeit, Transparenz, Festigkeit, Brechungsindex) in Frage. Zur Erzielung einer weiter erhöhten Röntgenopazität können Füllstoffe eingesetzt werden, welche z. B. in der DE-OS 35 02 594 beschrieben sind, wobei deren mittlere Primärteilchengröße 5,0  $\mu\text{m}$  nicht übersteigen sollte. Gegebenenfalls können geringe Mengen an mikrofeiner, pyrogener oder naßgefällter Kieselsäure als Füllstoff (B) in den Dentalwerkstoff eingearbeitet werden.

Als weitere Füllstoffe (B) kommen in Frage: Apatite gemäß der EP 0 832 636 und/oder Partikel gemäß der DE 195 08 586 und/oder DE 41 23 946.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffs. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit gasförmigen oder flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, Ormoceren, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten belädt. Optional sind bei der Beladung die oben angegebenen Katalysatoren zugegen, die dann ebenfalls in den Poren des Füllstoffs (A) imbibiert vorliegen.

Anschließend kann der beladene Füllstoff (A) so in organische Matrix eingearbeitet werden oder die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere werden vor der Einarbeitung in deren polymerisierte Form überführt.

Bevorzugt ist allerdings die Ausführungsform, bei der man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren polymerisierte Form überführt und anschließend die Einarbeitung in die organische Matrix vornimmt.

Zusätzlich kann der Füllstoff (A) vor der Einarbeitung in die Matrix zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen werden oder chemisch modifiziert werden. Es gilt diesbezüglich das weiter oben zu diesem Punkt Ausgeführte.

Das Beladen des Füllstoffs (A) erfolgt also bevorzugt durch Behandlung des mikro- und/oder mesoporösen glaskeramischen Füllstoffs (A) mit einem Dampf oder Gas sowie alternativ mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten oben beschriebenen Monomeren und ggf. den ebenfalls oben beschriebenen Katalysatoren. Arbeitet man den beladenen Füllstoff jetzt in die organische Matrix ein, so kann sich bei der folgenden Polymerisation das Monomer in den Poren mit dem außerhalb des Füllstoffs (A) befindlichen Monomer zu einem Durchdringungsgefüge verbinden. Dieser Vorgang erfolgt ebenfalls bei der oben als bevorzugt beschriebenen sequentiellen Polymerisation von Beladungsmaterial und Matrix. Durch das sich im Füllstoff (A) ausgebildete polymere Netzwerk, welches exoseitig mit dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs chemisch verbunden ist, wird gewährleistet, daß sich eine überaus starke physikalische Bindung zwischen dem Füllstoff (A) und dem Bindemittel des Dentalwerkstoffs ausbildet, welche durch Hydrolyse nicht mehr zerstört werden kann. Gleichsam erhält man einen Dentalwerkstoff, der sich durch eine besondere Abrasionsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Biegefestigkeit auszeichnet, die von vergleichbaren Dentalwerkstoffen des Standes der Technik nicht

erreicht wird. Auch wird damit die Spaltung zwischen den organischen Partikeln und der organischen Matrix fast gänzlich unterdrückt. Dies steigert die Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Dentalmassen, da eine mit der Zeit einsetzende hydrolytische Spaltung der Bindung zwischen organischen und anorganischen Bestandteilen wie von den Materialien des Standes der Technik bekannt nicht mehr auftreten kann.

- 5 Ein weiterer Aspekt der Erfindung beschäftigt sich mit porösen Glaskeramiken, welche mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladen sind. Durch deren Bereitstellung gelingt es, in einem preiswerten Verfahren Füllstoffe für Dentalwerkstoffe zur Verfügung zu stellen, welche den Materialien des Standes der Technik überlegen sind. Bevorzugt setzt man für diesen Zweck poröse Glaskeramiken ein, welche eine Porengröße von  $> 1 \text{ nm}$  und  $< 1000 \text{ nm}$  aufweisen, deren Partikelgröße zwischen  $10$  und  $30 \mu\text{m}$  beträgt und die ein Porenvolumen von  $> 500 \text{ mm}^3/\text{g}$  und  $< 1500 \text{ mm}^3/\text{g}$  besitzen. Der kristalline Anteil der Glaskeramik besteht bevorzugt aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe und/oder aus Oxiden der Metalle der Nebengruppen. Diese Oxide sind in der Glaskeramik zu einem Anteil von 1-50 Gew.-%, bezogen auf die Glaskeramik, enthalten. Ansonsten gilt bezüglich der Glaskeramik das für den Füllstoff (A) Gesagte.

- 15 In einem nächsten Aspekt betrifft die Erfindung eine poröse Glaskeramik, deren Porenvolumen zwischen  $500 \text{ mm}^3/\text{g}$  und  $1500 \text{ mm}^3/\text{g}$  beträgt. Erfindungsgemäß bevorzugt weist diese eine Porengröße von  $> 1 \text{ nm}$  und  $< 1000 \text{ nm}$  auf. Die Partikelgröße der Keramik kann bevorzugt zwischen  $10$  und  $30 \mu\text{m}$  liegen. Sie ist neben ihrem amorphen  $\text{SiO}_2$ -Anteil aus kristallinen Bereichen aufgebaut, die aus Oxiden der Metalle der 1.-4. Hauptgruppe sowie aus Oxiden der Nebengruppenmetalle bestehen. Der Anteil dieser Oxide am glaskeramischen Körper beträgt zwischen 1 und 50 Gew.-%. Ansonsten gilt bezüglich der porösen Glaskeramik das für die beladene Glaskeramik Gesagte.

- 20 Ein weiterer Aspekt der Erfindung richtet sich auf ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der Glaskeramiken, bei dem man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen  $\text{SiO}_2$ -Sols und einer oder mehrerer wäßriger Sole von Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der Metalle der Nebengruppen herstellt.

- Bevorzugt kann man dem Solgemisch zusätzlich 0-20 Gew.-%, bezogen auf das Solgemisch, einer wäßrigen Lösung eines Salzes hinzufügen. Als Salze können im Prinzip alle dem Fachmann für diesen Zweck in Frage kommenden Metallsalze verwendet werden. Bevorzugt sind Metallsalze wie Alkalinitrate und/oder -acetate sowie Nitrate der Metalle der Nebengruppen einzusetzen. Die Zugabe der Lösungen von Metallsalzen zur Solmischung ermöglicht die Herstellung von Pulvern mit hoher Festigkeit. Salze beeinflussen aber auch die Oberflächenchemie der resultierenden Pulver, was für viele Verwendungszwecke (Katalysatoren) von entscheidender Bedeutung ist. Außerdem bestimmen sie in hohem Maße das Verhalten der Pulver während der nachfolgenden Temperaturbehandlung. Es ist so beispielsweise möglich Teilchen aufzubauen, welche einen chemischen Gradienten der Zusammensetzung von Innen nach Außen aufweisen und so Keramikpulverkörner entstehen, bei denen Hülle und Kern andere chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.

- 30 Ebenso kann der Solmischung ggf. 0-10 Gew.-% (bezogen auf das Gemisch) anorganischen Lösungsmitteln zugefügt werden. Als bevorzugt einzusetzende organische Lösungsmittel sind, kurzketttige Alkohole, kurzketttige Säuren und chelatbildende Lösungsmittel wie Acetylacetonat zu nennen.

- 35 Anschließend wird das Solgemisch im Gasstrom getrocknet. Bevorzugt wird das Solgemisch sprühgetrocknet. Im Prinzip können jedoch auch andere, dem Fachmann bekannten Trocknungsprozedere wie beispielsweise die Lyophilisation zur Herstellung der Glaskeramik dienen.

Abschließend wird sprühgetrocknetes Solgemisch bei  $> 800^\circ\text{C}$  und  $< 1300^\circ\text{C}$  calciniert.

Die beladene oder unbeladene poröse Glaskeramik kommt bevorzugt in Dentalwerkstoffen zum Einsatz.

- 40 Die Herstellung von Keramikpulvern mit den oben genannten Eigenschaften erfordert die Verwendung unterschiedlicher Precursoren, die jeweils ein Hauptmerkmal des resultierenden Pulvers dominant beeinflussen.

Als Precursoren werden ein Oxid des Siliziums, mindestens ein weiteres Oxid der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe oder der Nebengruppenmetalle und eventuell ein Salz gewählt.

- 45 Als Siliziumoxide eignen sich z. B. auf pyrolytischem Wege hergestellte Pulver. Sie werden in einem wäßrigen Lösungsmittel suspendiert, so daß ein Sol entsteht. Bei geeigneter Wahl der Ausgangssole entstehen Granulate, deren Verhältnis der Porenweiten  $d_{10}$  und  $d_{90}$  die Zahl 2,5 nicht übersteigt.  $d_{10}$  bezeichnet dabei die Porenweite, die der Anteil von 10 Vol.-% der größten Poren nicht unterschreitet, und  $d_{90}$  bezeichnet die Porenweite, die der Anteil von 90 Vol.-% der größten Poren nicht unterschreitet.

- 50 Als Oxide, die für die Einstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften verantwortlich sind, können alle Oxide verwendet werden, die als Suspension nicht agglomerierter, nanoskaliger Teilchen hergestellt werden können. Hier eignen sich vor allem Sole, die durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von Metallsalzen und -alkoholaten entstehen.

Lösungen von Metallsalzen können als dritte Komponente zugegeben werden. Sie ermöglichen die Herstellung von Glaskeramiken mit hoher Festigkeit.

- 55 Die Keramikpulver werden hergestellt, indem das wäßrige Sol eines Oxids des Siliziums mit definiert agglomerierten Primärteilchen, das keinen oder nur einen geringen Anteil organischer Zusätze enthält, mit dem oder den Solen andere Oxide und den Salzlösungen vermischt und dann im heißen Gasstrom durch Lösungsmittelentzug verfestigt wird. Hierfür eignet sich der Sprühtrocknungsprozeß. Mit Hilfe einer nachfolgenden Temperaturbehandlung können agglomeratfreie Keramikpulver mit kugelförmigen Körnern, einstellbarem Porenvolumen und hoher Festigkeit hergestellt werden.

- 60 Die hierin vorgestellten erfindungsgemäßen Dentalwerkstoffe sind aufgrund der preiswert herzustellenden und dennoch nicht minder vorteilhaften glaskeramischen Füllstoffe (A) in ökonomisch akzeptabler Weise zu bereiten.

- Durch das Auffinden der neuen porösen Glaskeramiken bzw. Füllstoffe (A) als Komponenten in neuen Dentalwerkstoffen erhält man mithin annehmbare (im Hinblick auf Bearbeitbarkeit, modische Akzeptanz, Festigkeit, Abrasionsfestigkeit, Polymerschrumpf, Haltbarkeit, Preis etc.) Alternativen gegenüber den im Kaubereich immer noch größtenteils eingesetzten Amalgamen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.



## Beispiel 1

Mit Hilfe eines Ultraturrax wird AEROSIL® 200 (Degussa AG) in Wasser eingearbeitet, so daß eine Suspension entsteht. Dieses Sol wird 2 Tage auf einem Schüttler bewegt. Das SiO<sub>2</sub>-Sol wird danach mit den unten genannten Solen vermischt, so daß die in der Tabelle genannten Masseverhältnisse der Feststoffe resultieren.

Ein Zirkonoxidsol wird hergestellt, indem man eine essigsaure Zirkoniumacetatlösung erwärmt, bis die Gelierung eintritt. Durch geeignete Wahl des pH-Wertes und Temperaturniedrigung läßt sich das Gel wieder peptisieren, so daß ein Sol mit isolierten ZrO<sub>2</sub>-Teilchen entsteht, deren Durchmesser kleiner als 30 nm sind. Das Sol ist transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß beim Vermischen mit dem SiO<sub>2</sub>-Sol keine spontane Gelierung eintritt.

Ein Titanoxidsol wird hergestellt, indem man eine basische wäßrige Lösung von Titan(IV)-bis-(ammoniumlactat)dihydroxid erwärmt, bis erste Opaleszenz auftritt. Das Sol bleibt auch bei der Lagerung weitgehend transparent. Der pH-Wert muß so eingestellt werden, daß beim Vermischen mit dem SiO<sub>2</sub>-Sol keine spontane Gelierung eintritt.

Durch Sprühtrocknung der Solmischungen und anschließender Calcinierung lassen sich Pulver der unten genannten Zusammensetzungen herstellen. Pulver, die ausschließlich mit Hilfe des SiO<sub>2</sub>-Sols hergestellt wurden, sind zum Vergleich mit aufgenommen.

Die Sprühtrocknung erfolgt bei Temperaturen kleiner 200°C bei konstantem Durchfluß.

Masseanteil ZrO <sub>2</sub>	Masseanteil SiO <sub>2</sub>	Brechungsindex n <sub>D</sub>	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )
0	100	1,472 (2)	2,26 (1)
10	90	1,509 (2)	2,39 (1)
30	70	1,59 (1)	2,70 (1)
50	50	1,68 (1)	3,23 (1)

## Beispiel 2

Die Herstellung der unten genannten Pulver entspricht weitgehend der in Beispiel 1 genannten, es wird jedoch zur Herstellung des SiO<sub>2</sub>-Sols zum einen AEROSIL® 200 (Degussa AG) und zum anderen AEROSIL® 90 (Degussa AG) verwendet. Die Porenweiten, die durch das verwendete AEROSIL® bestimmt werden, bleiben auch bei Zusatz von ZrO<sub>2</sub> erhalten.

Masseanteil ZrO <sub>2</sub>	Masseanteil SiO <sub>2</sub>	AEROSIL®-Art	Calcinierungstemp- peratur (°C)	Porenweite (nm)
0	100	AEROSIL® 90	1100	62 (2)
10	90	AEROSIL® 90	1100	60 (2)
0	100	AEROSIL® 200	1050	32 (2)
10	90	AEROSIL® 200	1050	32 (2)

## Beispiel 3

Durch eine Variation der Calcinierungstemperatur bzw. der Calcinierungszeit läßt sich das Porenvolumen über einen großen Bereich bei weitestgehender Konstanz der Porenweiten variieren, wie aus der untenstehenden Tabelle beispielhaft für ein Pulver mit 10 Gew.-% ZrO<sub>2</sub> zu entnehmen ist. Eine Variation der Calcinierungszeit führt zu einem ähnlichen Verhalten.

Calcinierungs- temperatur (°C)	Calcinierungs- zeit (h)	Porenvolumen (mm <sup>3</sup> /g)	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
900	5	n.b.	35 (2)	n.b.
1000	5	1279 (64)	33 (2)	125
1050	5	881 (44)	32 (2)	115
1100	5	287 (15)	25 (2)	52

## Beispiel 4

Durch die Verwendung von Metallsalzen zusätzlich zu den in Beispiel 2 genannten Ausgangsstoffen kann beispielsweise die Calcinierung gesteuert werden. Ein Beispiel für die Porencharakteristik, wie sie für eine Glaskeramik mit 10% ZrO<sub>2</sub> und 90% SiO<sub>2</sub> bei Zusatz von Natriumnitrat zu beobachten ist, liefert die untenstehende Tabelle.

Zusatz von Natrium- nitrat	Calcinie- rungs- temperatur (°C)	Calcinie- rungszeit (h)	Porenvolumen (mm <sup>3</sup> /g)	Porenweite (nm)	Spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)
nein	900	5	n.b.	35 (2)	n.b.
nein	1000	5	1279 (64)	33 (2)	125
ja	900	5	n.b.	31 (2)	n.b.
ja	1000	5	172	20 (2)	40

Die beschriebenen porösen Füllstoffe werden zu Dental-Füllungswerkstoffen weiterverarbeitet. Dazu werden diese mit weiteren Komponenten vermischt, wie in Beispiel 5 beschrieben. Die Bestimmung der Biegefestigkeit und des E-Moduls erfolgt im 3-Punkt-Biegeversuch. Einzelheiten zur Probengeometrie und dem Prüfverfahren sind der Norm ISO 4049 : 1988 zu entnehmen.

## Beispiel 5

In 47,13 g einer Monomermischung, bestehend aus 35 Teilen Bis-GMA, 35 Teilen UDMA und 30 Teilen TEGDMA, werden 52,87 g des silanisierten porösen Füllstoffes aus Beispiel 2 zusammen mit 0,034 Gew.-% Campherchinon unter Vacuum von 200 mbar eingearbeitet. Die entstehende Paste wird mit Licht (Degulux®) ausgehärtet. Biegefestigkeit: 92 ± 6 MPa, E-Modul: 4765 ± 89 MPa.

## Vergleichsbeispiel Dentalwerkstoff

Der Vergleich zum Stand der Technik bezieht sich auf das Produkt Solitaire der Fa. Kulzer. Dieses Material enthält ca. 30 Gew.-% eines porösen Füllstoffes, bestehend aus 100% SiO<sub>2</sub> sowie zusätzlich zur Verstärkung noch ca. 30 Gew.-% kompakter Glaspartikel einer mittleren Partikelgröße von 0,7 µm. Die Messung der Festigkeitseigenschaften erfolgte in oben beschriebener Art und Weise. Biegefestigkeit: 51 ± 6 MPa, E-Modul: 2765 ± 89 MPa.

1. Dentalwerkstoff auf Basis von polymerisierbaren, beispielsweise ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, ORMOCEREN, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten als Bindemittel, eines Katalysators für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation und bezogen auf den Dentalwerkstoff 20–70 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs (A) sowie bezogen auf den Dentalwerkstoff 0–60 Gew.-% von weiteren Füllstoffen (B) sowie 0–2 Gew.-% von weiteren üblichen Zuschlagstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der anorganische Füllstoff (A) eine poröse Glaskeramik ist, deren Mikro- und/oder Mesoporen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, Epoxiden, ORMOCEREN, flüssigkristallinen Monomeren, Oxethanen, Spiroorthoester bzw. -carbonaten oder mit deren polymerisierter Form beladen sind.
2. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des Füllstoffs (A) größer als 10 nm und kleiner als 100 nm ist.
3. Dentalwerkstoff nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Füllstoffs (A) zwischen 10 und 30 µm beträgt.
4. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Füllstoffs (A) größer als 500 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g ist.
5. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
6. Dentalwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und 50 Gew.-% im Füllstoff (A) vorhanden sind.
7. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß im auspolymerisierten Zustand das Verhältnis der Gew.-Teile von Polymer zu Füllstoff (A) zu Füllstoffen (B) bei Dentalfüllungen im Verhältnisbereich von 30–50 zu 30–60 zu 5–20 liegt (in Summe 100).
8. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln beladen ist.
9. Dentalwerkstoff nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B) chemisch modifiziert ist.
10. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit gasförmigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Dentalwerkstoffes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs mit flüssigen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren belädt.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die in dem Füllstoff (A) vor der Zubereitung des Dentalwerkstoffs befindlichen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere in deren polymerisierte Form überführt.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man den Füllstoff (A) zusätzlich mit bacteriziden Mitteln belädt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Füllstoffs (A) und/oder (B) chemisch modifiziert.
15. Mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder mit deren polymerisierter Form beladene poröse Glaskeramik.
16. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm ist.
17. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und 30 µm beträgt.
18. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen der Glaskeramik größer als 150 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g ist.
19. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
20. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und 50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
21. Poröse Glaskeramik mit einem Porenvolumen von größer als 150 mm<sup>3</sup>/g und kleiner als 1500 mm<sup>3</sup>/g.
22. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße der Glaskeramik größer als 1 nm und kleiner als 1000 nm ist.
23. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 21 und/oder 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der Glaskeramik zwischen 10 und 30 µm beträgt.
24. Poröse Glaskeramik nach einem oder mehreren der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik Oxide der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie Oxide der Metalle der Nebengruppen enthält.
25. Poröse Glaskeramik nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxide einzeln oder im Gemisch zwischen 1 und 50 Gew.-% in der Glaskeramik vorhanden sind.
26. Verfahren zur Herstellung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man die Glaskeramik durch Vermischen eines wäßrigen SiO<sub>2</sub>-Sols und eines oder mehrerer Sole von Oxiden der Metalle der 1. bis 4. Hauptgruppe sowie von Oxiden der Metalle der Nebengruppen herstellt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gesamtsol eine wäßrige Lösung eines Salzes hinzufügt.
28. Verfahren nach Anspruch 26 und/oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Solgemisch 0–10 Gew.-% (bezogen auf das Solgemisch) an organischen Lösungsmitteln zufügt.

# DE 198 46 556 A 1

29. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß man das Solgemisch sprühtrocknet.

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß man das sprühgetrocknete Solgemisch bei  $> 800^{\circ}\text{C}$  und  $< 1300^{\circ}\text{C}$  calciniert.

5 31. Verwendung der porösen Glaskeramiken nach Anspruch 21 in Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.

32. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 21 zum Beladen mit polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

33. Verwendung der porösen Glaskeramik nach Anspruch 15 in Dentalwerkstoffen nach Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65